

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 151 755
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 84115398.4

(51)

Int. Cl.⁴: **C 07 C 43/13**
C 07 C 41/09, C 08 G 65/34

(22)

Anmeldetag: 13.12.84

(30)

Priorität: 21.12.83 DE 3346097

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.85 Patentblatt 85/34

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71)

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72)

Erfinder: Stühler, Herbert, Dr.
Hochfelldstrasse 12
D-8269 Burgkirchen(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen.

(57)

Das neue Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen beruht auf der Kondensation von Glycerin unter Entfernung des Kondensationswassers bei einer Temperatur von 190 bis 250 °C und in Gegenwart von Katalysatoren. Als Katalysatoren werden bestimmte phosphor- und alkalimetallenthaltende Verbindungen derart eingesetzt, daß 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Glycerin, Phosphor vorliegt und das Molverhältnis von Alkalimetall : Phosphor 1 bis 12 : 1 beträgt.

0 151 755 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 83/F 919

Dr.GL-ma

Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen mit guter Farbqualität und Geruchsneutralität.

5 Polyglycerine sind bekanntlich Kondensationsprodukte (Polymerisationsprodukte), die aus Glycerin unter intermolekularer Abspaltung von Wasser entstehen und den weiten Bereich vom Diglycerin (mit 2 Glycerinradikalen oder Glycerineinheiten) bis beispielsweise zum Triacontaglycerin
10 (mit 30 Glycerineinheiten) umfassen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geht es im wesentlichen um jene Polyglycerine, die aus 2 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Glycerineinheiten bestehen.

Polyglycerine sind wertvolle und vielseitig verwendbare
15 Verbindungen, beispielsweise zur Herstellung von oberflächenaktiven Substanzen, wie Estern oder oxalkylierten Estern. Diese Folgeprodukte werden vorteilhaft als Emulgatoren im Nahrungsmittelsektor, bei der Formulierung von kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten und im Waschmittelsektor sowie als Gleitmittel bei der Verarbeitung
20 von Kunststoffen eingesetzt. Aus diesen Verwendungszwecken resultiert die Forderung nach einer guten Farbqualität und Geruchsneutralität. Es sollte demnach ein Verfahren zur Verfügung stehen, mit dem Polyglycerine farblos oder nahezu farblos und gleichzeitig möglichst geruchsneutral hergestellt werden können.

25 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, dieses Ziel zu erreichen. Ausgehend von dem älteren Stand der Technik, wonach

Polyglycerine durch Umsetzung von Glycerin in Gegenwart von alkalischen oder von sauren Katalysatoren unter Entfernung des bei der Umsetzung entstehenden Reaktionswassers erhalten werden können, ist in neuerer Zeit verstärkt
5 versucht worden, diese Reaktion mit Hilfe von speziellen Katalysatoren und/oder mit Hilfe einer speziellen Reaktionsführung auf möglichst wenig gefärbte Polyglycerine zu steuern.

10 So wird in der US-Patentschrift 3 637 774 zur Herstellung von Polyglycerin mit guter Farbqualität empfohlen, Glycerin in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Alkalimetallalkoholate, Natriumacetat, Metalloxide und dergleichen, und in Abwesen-
15 heit von Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 300 °C unter kontinuierlicher Austragung des Reaktionswassers umzusetzen (zu kondensieren, zu polymerisieren), das Reaktionsprodukt schnell abzukühlen, in Wasser aufzunehmen und mit einem Bleichmittel bei einer Temperatur unterhalb
20 von 100 °C und oberhalb Raumtemperatur zu behandeln. Dieses Verfahren läßt insbesondere dadurch zu wünschen übrig, daß ohne die Durchführung der Bleichung relativ stark gefärbte und stark riechende (stechender Geruch nach Acrolein) Polyglycerine erhalten werden.

25 Bei dem in der US-Patentschrift 3 968 169 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Polyglycerin wird (a) Glycerin unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Schwefelsäure und einem Glycerinester auf eine Temperatur von 110 bis
30 180 °C erhitzt, bis etwa 25 bis 75 % des Glycerins polymerisiert sind, (b) die Schwefelsäure durch Zusatz einer im wesentlichen stöchiometrischen Menge eines Neutralisationsmittels inaktiviert und (c) das nicht-umgesetzte Glycerin durch Destillation entfernt. Dieses Verfahren
35 ist, wie ohne weiteres ersichtlich, wegen der erforderli-

0151755

chen Einhaltung mehrerer spezifischer Reaktionsbedingungen relativ kompliziert. Darüberhinaus resultieren Produkte mit einer relativ schlechten Farbqualität.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht demnach darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen durch Kondensation von Glycerin zur Verfügung zu stellen, das direkt zu geruchsneutralen Produkten mit guter Farbqualität führt. Das neue Verfahren soll ferner an keine
10 komplizierte Reaktionsführung gebunden sein, es soll sich also um ein im Prinzip einfaches Verfahren handeln.

- Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die in Rede stehende Kondensation dann zu Polyglycerinen mit guter
15 Farbqualität und Geruchsneutralität führt, wenn als Katalysator reduzierend wirkender Phosphor und Alkalimetall in einer bestimmten Menge und in einem bestimmten Verhältnis zueinander vorliegen. Mit diesem Katalysatorsystem werden aus Glycerin im Rahmen einer einfachen Reaktionsführung und ohne eine Bleichbehandlung durchführen zu müssen, Polyglycerine mit einer unerwartet hohen Farbqualität und Geruchsneutralität erhalten.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen, bei dem Glycerin in Gegenwart von Katalysatoren bei einer Temperatur von 190 bis 250 °C unter Entfernung des Reaktionswassers umgesetzt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Phosphor und Alkalimetall enthaltende Verbindungen eingesetzt werden, so daß
25 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Glycerin, Phosphor vorliegt und das Molverhältnis von Alkalimetall zu Phosphor 1 bis 12 : 1 beträgt, wobei die phosphor- und alkalimetallenthaltenden Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus reduzierenden Phosphorsäuren, Alkalisalzen von reduzierenden Phosphorsäuren, Alkalihydro-
30
35

xiden, Alkalicarbonaten, Alkalibicarbonaten, Alkalialkoholaten und Alkalioxiden.

Liegt der Anteil an Phosphor unter 0,005 Gew.-%, bezogen
5 auf eingesetztes Glycerin, so läuft die Kondensationsreaktion zu Polyglycerin nur noch sehr langsam ab. Anteile über 1 Gew.-% bringen keine wesentliche zusätzliche Wirkung mehr. Bei einem Molverhältnis von Alkalimetall :
10 Phosphor von > als 12 : 1 sind zwar relativ kurze Reaktionszeiten möglich, die Iodfarbzahl des erhaltenen Polyglycerins steigt jedoch stark an. Beträgt dieses Verhältnis weniger als 1 : 1, so geht die Umsetzung des Glycerins auch bei hohen Temperaturen nur noch sehr langsam vor sich.

15 Die phosphor- und alkalimetallenthaltenden Verbindungen werden vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß 0,02 bis 0,3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Glycerins) Phosphor zugegen sind und das Mol-
20 verhältnis von Alkalimetall : Phosphor 2 bis 5 : 1 beträgt.

Zur Erreichung der angegebenen Menge an Phosphor und Alkalimetall kann so vorgegangen werden, daß von den genannten
25 Verbindungen solche eingesetzt werden, die sowohl Phosphor als auch Alkalimetall enthalten, oder daß Phosphorverbindungen (die kein Alkalimetall enthalten) und Alkalimetallverbindungen (die keinen Phosphor enthalten) genommen werden. Es können auch phosphor- und alkalimetallenthaltende
30 Verbindungen, beispielsweise Na_2HPO_3 oder NaH_2PO_2 , und (reine) Alkalimetallverbindungen, beispielsweise NaOH oder Na_2CO_3 , eingesetzt werden. Wichtig ist lediglich, daß die angegebene Phosphor- und Alkalimetallmenge insgesamt vorliegt.

Reduzierende Phosphorsäuren sind bekanntlich solche mit der Oxidationszahl (Oxidationsstufe) +1, +3 und +4. Vertreter davon sind die Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 (ihre Salze heißen Hypophosphite), Phosphorige Säure, H_3PO_3 (ihre Salze heißen Phosphite), Diphosphorige Säure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ (ihre Salze heißen Diphosphite) und die Unter-diphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (ihre Salze heißen Hypodiphosphate).

Als phosphor- und alkalimetallenthaltende Verbindungen werden vorzugsweise die folgenden eingesetzt (einzeln oder in Mischungen): Unterphosphorige Säure, Phosphorige Säure, Alkalisalze der Unterphosphorigen Säure, Alkalisalze der Phosphorigen Säure, Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalibicarbonate, Alkalialkoholate, vorzugsweise Methyle, Ethyle und Propyle, Alkalioxide oder Mischungen davon. Besonders geeignet sind Unterphosphorige Säure, Phosphorige Säure oder Mischungen davon als Phosphorverbindung (Katalysatorkomponente a) und Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalibicarbonate, Alkalialkoholate, Alkalioxide oder Mischungen davon als Alkalimetallverbindung (Katalysatorkomponente b), wobei von den Alkalimetallverbindungen die Hydroxide, Carbonate und die Bicarbonate bevorzugt sind.

Alkalimetall bedeutet vorzugsweise Kalium oder Natrium.

Als Glycerin wird zweckmäßigerweise ein möglichst reines Produkt eingesetzt, das ist ein sogenanntes hochwertiges Glycerin, z. B. das DAB8 Glycerin (DAB8 = Deutsches Arzneimittelbuch 8. Auflage).

Die Kondensation von Glycerin unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bei einer Temperatur von 190 bis 250 °C, vorzugsweise 200 bis 230 °C, durchgeführt. Bei einer Temperatur von < 190 °C verläuft die Kondensationsreaktion im Hinblick auf eine praktische An-

wendung zu langsam und bei mehr als 250 °C nimmt die Farbqualität des Kondensationsproduktes deutlich ab. Während der Kondensation wird vorzugsweise eine Inertgasatmosphäre gehalten. Dazu ist es zweckmäßig, sowohl während des

5 Aufheizens als auch während der Kondensation zu rühren und ein Inertgas wie Stickstoff, Kohlendioxid und dergleichen über oder durch die Reaktionsmischung zu leiten. Der Inertgasstrom beträgt im allgemeinen 0,5 bis 20 Liter, vorzugsweise 1 bis 15 Liter, Gas pro Stunde und pro kg

10 Reaktionsmischung. Die erfindungsgemäße Umsetzung wird in der Regel bei Atmosphärendruck oder geringem Unterdruck, das ist ein Druck von vorzugsweise 2.000 bis 4.000 Pa (Wasserstrahlvakuum) durchgeführt, wobei gegebenenfalls bereits vorhandenes Wasser und das entstehende

15 Reaktionswasser destillativ ausgetragen werden. Durch Messung der Menge des Reaktionswassers und/oder durch Bestimmung der Hydroxylzahl, des Brechungsindex, des Molekulargewichts und/oder der Viskosität des Reaktionsproduktes kann der Verlauf der Umsetzung verfolgt und auf

20 den gewünschten Grad der Glycerinkondensation gesteuert werden. Zur Beendigung der Umsetzung und zur Überführung des Reaktionsproduktes auf etwa Raumtemperatur wird dieses zweckmäßigerweise möglichst rasch abgekühlt.

Die Reaktionszeit hängt insbesondere von der Reaktions-

25 temperatur und der Menge an Phosphor und Alkalimetall sowie dem Verhältnis der beiden zueinander ab. Sie ist relativ kurz bei einer hohen Reaktionstemperatur, einer hoher Katalysatormenge und einem hohen Verhältnis von Alkalimetall zu Phosphor.

30 Polyglycerine, das Reaktionsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens, stellen bekanntlich eine bei Raumtemperatur (je nach Dehydratisierungsgrad, Kondensationsgrad) mehr oder weniger viskose Flüssigkeit dar. Das Reaktionsprodukt be-

35 steht in der Regel - abgesehen von gegebenenfalls nicht umgesetztem Glycerin - aus einer Mischung aus

Polyglycerinen beginnend mit dem Diglycerin. Nachdem die gebräuchlichsten Polyglycerine die homologe Reihe mit Schwerpunkt Diglycerin bis Pentadecaglycerin umfassen, wird in der Regel ein derartiges Reaktionsprodukt angestrebt. Sollten die erhaltenen Polyglycerine von Katalysator und vom nicht umgesetzten Glycerin befreit werden, so kann die Abtrennung des Katalysators beispielsweise durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit einem basischen und einem sauren Ionentauscher und die Abtrennung des Glycerins durch Destillation in einfacher Weise erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach in seiner Durchführung, da es keine besonderen Maßnahmen erfordert. Die Polyglycerine werden in einer unerwartet hohen Farbqualität und Geruchsneutralität erhalten. Sollte im Hinblick auf eine ganz bestimmte Verwendung eine außerordentliche Farbqualität erwünscht sein, so kann dies dadurch erreicht werden, daß die Produkte mit den hierfür üblichen Methoden, wie Bleichung mit Aktivkohle oder Wasserstoffperoxid und/oder Säulenchromatografie, behandelt werden.

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit Wasserabscheider ausgestattetem Reaktionsgefäß wurden vorgelegt 1.000 g Glycerin 98 gew.-%ig wäbrig (das sind 980 g 100 gew.-%ig), 0,26 g Unterphosphorige Säure 50 gew.-%ig wäbrig (das sind 0,13 g 100 gew.-%ig) und 0,32 g Natriumhydroxid 100 gew.-%ig (die 0,13 g Unterphosphorige Säure entsprechen 0,006 Gew.-% Phosphor, bezogen auf die 980 g Glycerin . Die 0,13 g Unterphosphorige Säure entsprechen 0,002 Mol Phosphor und die 0,32 g Natriumhydroxid entsprechen 0,008 Mol Natrium. Das Molverhältnis von Natrium zu Phosphor ist al-

so 4 : 1). Es wurde bei Atmosphärendruck unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff (ca. 5 l/Stunde) auf 250 °C erhitzt, wobei während des Erhitzens bereits Wasser abdestillierte. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von
5 250 °C wurde 72 Stunden lang bei dieser Temperatur und bei Atmosphärendruck und weiterem Rühren, Durchleiten des Stickstoffstromes und Abdestillieren von Wasser gehalten. Nach dieser Zeit hatte das Reaktionsprodukt eine Hydroxylzahl (OH-Zahl) von 1.360. Nun wurde auf Raumtemperatur ab-
10 gekühlt.

Das Reaktionsprodukt (gemäß OH-Zahl Diglycerin) war eine klare und nahezu farblose Flüssigkeit. Ihre Iodfarbzahl war < 1 (vergleiche nachstehende Tabelle).

15

Beispiele 2 bis 12

Die Beispiele 2 bis 12 wurden analog dem Beispiel 1 durchgeführt. Die zur Reaktion des Glycerins jeweils eingesetzten Phosphorverbindungen und Alkalimetallverbindungen,
20 die Menge an diesen Verbindungen, das Molverhältnis von Alkalimetall zu Phosphor, die Reaktionsbedingungen sowie Hydroxylzahl und die Iodfarbzahl der erhaltenen Polyglycerine sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

25 Vergleichsbeispiele 1 und 2

Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden analog dem Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, daß als Katalysator nur Natriumhydroxid (Vergleichsbeispiel 1) und nur Unterphosphorige Säure (Vergleichsbeispiel 2) eingesetzt
30 wurde. Die Menge an Natriumhydroxid 100 gew.-%ig betrug 1,6 Gew.-% und die Menge an Unterphosphoriger Säure 100 gew.-%ig 0,5 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Glycerin.

Wie die Vergleichsbeispiele zeigen, sind die in beiden Fällen erhaltenen Polyglycerine braun gefärbt, vergleiche
35 nachstehende Tabelle.

Die Iodfarbzahl, die bekanntlich zur Kennzeichnung der Farbe von Flüssigkeiten dient, wurde nach DIN (Deutsche Industrienorm) 6162 bestimmt. Iodfarbzahlen von kleiner 1 (< 1) bis 5 resultieren aus nahezu farblos bis schwach gelb gefärbten Produkten.

Die Hydroxylzahl, die bekanntlich zur Ermittlung des Gehaltes an Hydroxylgruppen dient, wurde nach der allgemein üblichen Methode gemäß DIN 53 240 bestimmt.

Im folgenden sei der Zusammenhang zwischen der Hydroxylzahl und dem Polymerisationsgrad des Polyglycerins näher veranschaulicht (vergleiche die eingangs abgehandelte US-Patentschrift 36 37 774):

Polyglycerin	berechnete Hydroxylzahl
Diglycerin bis Pentaglycerin	1.352 - 1.012
Hexa- bis Decaglycerin	970 - 888
Undeca- bis Eicosaglycerin	877 - 825
Heneicosa- bis Triacontaglycerin	821 - 802

T A B E L L E

Beispiele Phosphor- und Alkalimetallverbindung										
		mol Phos- phor	% Phos- phor		mol Alkali- metall	Molver- hältnis Alkali- metall zu Phosphor	Reak- tions- tempe- ratur °C	Reak- tions- zeit (Std.)	Hydro- xyl- zahl	Iod- farb- zahl
1	H ₃ PO ₂	0,002	0,006	NaOH	0,008	4 : 1	250	72	1360	< 1
2	H ₃ PO ₂	0,006	0,02	KOH	0,072	12 : 1	220	48	1320	1
3	H ₃ PO ₃	0,016	0,05	NaOH	0,065	4 : 1	230	27	1370	5
4	H ₃ PO ₂	0,030	0,1	NaHCO ₃	0,064	2,1 : 1	240	30	1360	< 1
5	H ₃ PO ₂	0,065	0,2	NaOH	0,065	1 : 1	220	100	1073	< 1
6	H ₃ PO ₂	0,080	0,25	CH ₃ ONa	0,400	5 : 1	220	22	1167	< 1
7	H ₃ PO ₂	0,095	0,3	NaOH	0,950	10 : 1	220	15	797	5
8	H ₃ PO ₂	0,152	0,5	Na ₂ CO ₃	0,407	2,7 : 1	200	30	988	1
9	H ₃ PO ₂	0,318	1,0	NaOH	0,705	2,2 : 1	190	57	852	1
10	NaH ₂ PO ₂	0,065	0,2	NaOH	0,130	*3 : 1	220	46	996	1
11	NaH ₂ PO ₂	0,048	0,15	Na ₂ CO ₃	0,120	*3,5 : 1	210	48	1292	1
12	Na ₂ HPO ₃	0,080	0,25	-	-	2 : 1	230	55	923	1
Ver- gleichs- beispiele										
1	-	-	-	NaOH	0,400	-	220	30	1345	60
2	H ₃ PO ₂	0,075	0,24	-	-	-	220	6	1300	> 100

* In diesem Wert ist auch das Na aus der P-Verbindung enthalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen, bei dem Glycerin in Gegenwart von Katalysatoren bei einer Temperatur von 190 bis 250 °C unter Entfernung des Reaktionswassers umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator phosphor- und alkalimetall-
5 enthaltende Verbindungen eingesetzt werden, so daß 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Glycerin, Phosphor vorliegt und das Molverhältnis von Alkalimetall zu Phosphor 1 bis 12 : 1 beträgt, wobei
10 die phosphor- und alkalimetallenthaltenden Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus reduzierenden Phosphorsäuren, Alkalisalzen von reduzierenden Phosphorsäuren, Alkalihydroxiden, Alkalicarbonaten, Alkalibicarbonaten, Alkalialkoholaten und Alkalioxi-
15 diden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die phosphor- und alkalimetallenthaltenden Verbindungen in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß
20 0,02 bis 0,3 Gew.-% Phosphor vorliegen und das Molverhältnis von Alkalimetall : Phosphor 2 bis 5 : 1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
25 als phosphor- und alkalimetallenthaltende Verbindungen Unterphosphorige Säure, Phosphorige Säure, Alkalisalze der Unterphosphorigen Säure, Alkalisalze der Phosphorigen Säure, Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalibicarbonate, Alkalialkoholate, Alkalioxide oder Mi-
30 schungen davon, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Phosphorverbindungen Unterphosphorige Säure, Phos-
phorige Säure oder Mischungen davon und als Alkalime-
tallverbindungen Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Al-
kalibicarbonate, Alkalialkoholate, Alkalioxide oder
5 Mischungen davon, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Umsetzung bei einer Temperatur von 200 bis 230 °C
10 durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
als Phosphorverbindungen Unterphosphorige Säure, Phos-
phorige Säure oder Mischungen davon und als Alkalime-
tallverbindungen Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Al-
kalibicarbonate oder Mischungen davon in einer solchen
15 Menge eingesetzt werden, daß 0,02 bis 0,3 Gew.-% Phos-
phor vorliegt und das Molverhältnis von Alkalimetall :
Phosphor 2 bis 5 : 1 beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0151755

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 5398

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A, D	US-A-3 637 774 (V.K.BABAYAN et al.) * Patentansprüche *	1-6	C 07 C 43/13 C 07 C 41/09 C 08 G 65/34
A, D	US-A-3 968 169 (P.SEIDEN & J.B. MARTIN) * Patentansprüche *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 41/00 C 07 C 43/00 C 08 G 65/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-03-1985	
		Prüfer WRIGHT M.W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			